(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-331410

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
C 2 3 C 14/06	A	8939-4K		
B 2 3 B 51/00	J			
B 2 3 P 15/28	A			
C 2 3 C 14/48	В	8939-4K		
// B 2 3 B 27/14	A			
			審査請求	未請求 請求項の数4 OL (全8頁)
(21)出願番号	特願平6-121493		(71)出願人	000001199
				株式会社神戸製鋼所
(22)出願日	平成6年(1994)6月	12日		兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
			(72)発明者	杉崎 康昭
				兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
				株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
			(72)発明者	佐藤 俊樹
				兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
				株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
			(72)発明者	安永 龍哉
				兵庫県神戸市西区高塚台1丁月5番5号
				株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
			(74)代理人	弁理士 植木 久一
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐酸化性および耐摩耗性に優れた硬質皮膜

(57)【要約】

【目的】 基本的にはTiN皮膜や(Ti,A1)N皮膜の優れた特徴を生かしつつ、耐酸化性および耐摩耗性を更に改善した硬質皮膜を提供する。

【構成】 TiN皮膜または (Ti, A1) N皮膜の表面に、<math>Ta, Ni, Si, 白金族元素およびハロゲン元素よりなる群から選ばれる 1 種以上の元素をイオン注入し、前記皮膜の表層部に前記元素の濃度富化層を形成したものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 TiN皮膜または(Ti,A1)N皮膜の表面に、Ta,Ni,Si,白金族元素およびハロゲン元素よりなる群から選ばれる1種以上の元素をイオン注入し、前記皮膜の表層部に前記元素の濃度富化層を形成したものであることを特徴とする耐酸化性および耐摩耗性に優れた硬質皮膜。

【請求項2】 前記皮膜の表層部の前記注入元素濃度 が、合計で1原子%以上である請求項1に記載の硬質皮 膜。

【請求項3】 前記濃度富化層が、皮膜表面から5μm 以内に形成されたものである請求項1または2に記載の 硬質皮障。

【請求項4】 膜厚が $0.1\sim20\mu m$ である請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載の硬質皮膜。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、フライス加工、切削加工、穿孔加工等の加工に使用される切削工具の表面コーティング材として有用な硬質皮膜に関し、特に耐酸化性 20 および耐摩耗性を改善した硬質皮膜に関するものである。

[0002]

【従来の技術】高速度工具鋼や超硬合金工具鋼等の耐摩耗性部材を製作する場合は、耐摩耗性等の性能をより優れたものとする目的で、工具基材の表面にTi等の窒化物や炭化物よりなる耐摩耗性皮膜を形成することが行なわれている。ところで切削工具等の摩耗には、切り屑生成時の熱的脆化によって昇温する工具すくい面に生じるクレータ摩耗と、被削材との機械的な擦り摩耗によって30工具逃げ面に生じるフランク摩耗がある。そしてクレータ摩耗を低減する上で必要な特性は、耐熱性および耐酸化性であり、フランク摩耗を低減する上で必要な特性は高硬度であるということができる。従って、表面被覆切削工具を更に高性能化するためには、上記の様な諸特性を全て満足する耐摩耗性皮膜を工具基材表面に形成してやる必要がある。

2

ている。

【0004】近年、切削速度の一層の高速化が要望されており、切削条件がより過酷化する傾向にある為、上記した様な従来のTiN皮膜程度ではこの要請に応えきれなくなっている。例えば、TiN皮膜は600℃までは耐酸化性に優れているが、600℃を超えると分解し始めて保護性のないTi酸化物となり、更に高温でTiO2となる。そこで耐熱性や硬度が更に優れた皮膜として、TiNにTiやN以外の第3の元素を添加することが試みられており、前記CVD法やPVD法によりTiとA1の複合窒化物固溶体の皮膜が提案されている(特公平4-53642号)。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした事情に着目してなされたものであって、その目的は、基本的にはTiN皮膜や(Ti, Al)N皮膜の優れた特徴を生かしつつ、耐酸化性および耐摩耗性をさらに改善した硬質皮膜を提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明とは、TiN皮膜または(Ti, A1) N皮膜の表面に、Ta, Ni, Si, 白金族元素およびハロゲン元素よりなる群から選ばれる 1 種以上の元素をイオン注入し、前記皮膜の表層部に前記元素の濃度富化層を形成したものである点に要旨を有する硬質皮膜である。上記皮膜において、前記注入元素濃度は、合計で 1 原子%以上であることが好ましい。また前記濃度富化層は、皮膜表面から 5 μ m以内に形成されたものであることが好ましい。更に、膜厚は、0. $1\sim20$ μ mであることが好ましい。

[0008]

【作用】本発明者らは、TiN皮膜や(Ti, A1) N皮膜の特性を更に向上するという観点から、特に特性向上に有効な第3、第4の添加元素を検索し、検討を重ねた。その結果、TiN皮膜や(Ti, A1) N皮膜の表面に、Ta, Ni, Si, 白金族元素およびハロゲン元素よりなる群から選ばれる1種以上の元素を、イオン注入してやれば、上記目的が見事に達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0009】即ち、TiN皮膜にあっては、上記元素を

(3)

3

イオン注入してやれば、TiN皮膜は勿論のこと従来の (Ti, A1) N皮膜よりも酸化開始温度を高くするこ とができ、且つ硬度も上昇させることができる。更に、 密着性が良いというTiN皮膜本来の特性も損なうこと がないので、剥離の問題も生じない。一方、一般的に耐 酸化性が良いと言われている(Ti, A1) N皮膜にお いても、Ta, Ni, Si, 白金族元素およびハロゲン 元素等をイオン注入してやることによって、従来の(T i, A1) N皮膜よりも酸化開始温度を高くすることが でき、且つ硬度も更に上昇させることができたのであ る。尚Ta, Ni, Si, 白金族元素およびハロゲン元 素は、夫々単独で添加しても良いが、これらの1種以上 を適宜選択して複合添加してもよいことは勿論である。 また本発明における白金族元素とは、Ru, Rh, P d, Os, Ir, Ptの全てを含む趣旨であり、ハロゲ ン元素とは、F, C1, Br, I, At の全てを含む趣 旨である。

【0010】本発明の硬質皮膜が従来の皮膜に比べて優 れた耐酸化性および耐摩耗性を発揮することができる理 由は、高温酸化時にTiの酸化を抑制したり、A1酸化 20 皮膜等の保護皮膜が著しく緻密化するためであると考え られる。この緻密化する機構については未解明である が、例えばイオン注入することによって注入元素が酸素 の内部拡散を抑え、Tiの酸化を抑制したり、ハロゲン 元素がTi酸化物と反応し、ガス化することによって皮 膜表面上に保護皮膜のみが残ったり、Ta, Ni, S i, 白金族元素およびハロゲン元素が何らかの作用でT iの拡散を抑えること等が考えられる。

【0011】本発明で使用するTiN皮膜または(A 1, Ti) N皮膜は、前記CVD法やPVD法によって 30 成膜されたものであれば良く、これらの皮膜に前記元素 をイオン注入することによって、本発明の効果が達成さ れる。尚上記 (A1, Ti) N皮膜おけるA1とTi濃 度比は限定されない。

【0012】本発明の硬質皮膜における注入元素の濃度 については、特に限定されるものであないが、合計で1 原子%以上であることが好ましく、1原子%未満では耐 摩耗性付与効果に乏しい。注入元素濃度のより好ましい 範囲は、10原子%以上である。一方、注入元素濃度の にイオン注入してもその効果が飽和することから、合計 で50原子%以下であることが好ましく、より好ましく は30原子%以下である。またイオン注入によって形成 される濃度富化層は、皮膜表面から5 μm以下に形成さ れることが好ましく、5 µmを超えると注入層が深過ぎ て本発明の効果が乏しくなる。またビーム電流量や注入 時間、および装置特性等を考慮しても、上記範囲の注入 元素濃度と濃度富化層形成位置が最も経済的である。

【0013】本発明の硬質皮膜を工具母材の表面に形成 するときの膜厚については、特に限定されるものではな 50 切削速度: 170 m/min

いが、 $0.1\sim20\mu m$ であることが好ましい。即ち、 0. 1 μm未満では皮膜による耐摩耗性付与効果が発揮 されず、一方膜厚があまり大きくなって20 µmを超え ると硬質皮膜の全体の厚みが大きくなり過ぎ、却って強 度を低下させる。膜厚のより好ましい範囲は、1~10 μm程度である。

【0014】本発明の硬質皮膜を、例えば工具母材の表 面に形成するに当たっては、下記の手順に従えば良い。 まずドリル、エンドミル、チップ等の工具母材表面に、 前記CVD法やPVD法によってTiN皮膜や(A1, Ti) N皮膜を被覆した後、その皮膜へ前記元素のイオ ン注入を行なえば良い。尚この時の母材の材質について は、特に限定されるものではないが、切削工具として使

【0015】以下実施例について説明するが、本発明は 下記の実施例に限定されるものではなく、前・後記の趣 旨に徴して適宜設計変更することは本発明の技術的範囲 に含まれる。

用する場合は、超硬合金や高速度鋼が適切である。

[0016]

【実施例】

実施例1

超硬チップをイオンプレーティング装置に装入して、4 00℃に予備加熱した後、蒸発源よりTiを蒸発させる と共に、N₂ ガスを導入して5×10⁻⁵~4×10⁻⁶ T orrの雰囲気とし、且つ基材に-70Vの電圧を印加 し、種々の膜厚のTiN皮膜を形成した。また蒸発源よ りTiとAlを蒸発させると共に、N2ガスを導入して $5 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-6}$ Torrの条件で、(A1, T i) N皮膜を被覆した超硬チップを製作した。TiN皮 膜または(A1, Ti) N皮膜を形成した超硬チップ に、Ta, Ni, Si, 白金族元素およびハロゲン元素 等のイオン注入を行ない、本発明の硬質皮膜を表面に形 成した超硬チップを得た。

【0017】得られた試料を、下記条件の切削試験に供 したところ、下表1~4に示す結果が得られた。但し、 表1~4は夫々、下記のものを示したものである。

表1:TiN皮膜(未注入材)、およびTiN皮膜にT a, Ni, Si, 白金族元素をイオン注入したときの切 削試験結果

上限についても、特に限定されるものではないが、過剰 40 表2: (A1, Ti) N皮膜(未注入材)、および(A 1. Ti) N皮膜にTa, Ni, Si, 白金族元素をイ オン注入したときの切削試験結果

> 表3:TiN皮膜(未注入材)、およびTiN皮膜にハ ロゲン元素をイオン注入したときの切削試験結果

> 表4: (A1, T1) N皮膜(未注入材)、および(A 1, Ti) N皮膜にハロゲン元素をイオン注入したとき の切削試験結果

【0018】〈切削条件〉

被削材 : S 5 0 C

Э

送り速度:0.25mm/rev

*【0019】 【表1】

切り込み:1mm 切削時間:15分

*

No.	注入元素の 種類	注入元素の濃度 (原子%)	逃げ面摩耗 量 (mm)	すくい面摩耗 深さ(μm)	備考
1	TiN皮	莫 (未注入)	0.20	20	比較例
2	Ta	1	0. 10	1 1	実施例
3	Ta	20	0. 07	8	実施例
4	Ta	50	0. 09	9	実施例
5	N i	1	0. 12	1 2	実施例
6	N i	20	0. 09	1 0	実施例
7	N i	50	0. 11	1 1	実施例
8	Si	1	0. 10	1 0	実施例
9	Si	20	0. 09	9	実施例
10	Si	50	0. 12	1 1	実施例
1 1	Pd	1	0. 13	1 0	実施例
1 2	Pd	20	0. 11	9	実施例
1 3	Pd	50	0. 12	1 0	実施例
1 4	Pt	1	0. 11	13	実施例
1 5	Pt	2 0	0. 09	12	実施例
1 6	Pt	5 0	0. 10	14	実施例
17	Ru	2 0	0. 13	16	実施例
18	Rh	2 0	0. 14	16	実施例
19	Os	2 0	0. 16	17	実施例
20	Ir	2 0	0. 17	18	実施例
2 1	Ta/Ni	20	0.06	7	実施例
22	Si/Pd	2 0	0.08	8	実施例

[0020]

※ ※【表2】

No.	注入元素の 種類	注入元素の濃度 (原子%)	逃げ面摩耗 量 (mm)	すくい面摩耗 深さ(μm)	備考
23	(A1, T	i)N皮膜(未注入)	0.15	18	比較例
2 4	Ta	1	0.07	8	実施例
2 5	Ta	20	0.04	6	実施例
2 6	Ta	50	0.05	7	実施例
27	Ni	1	0.08	9	実施例
28	Ni	20	0.06	7	実施例
29	Ni	50	0.07	8	実施例
30	Si	1	0. 09	9	実施例
31	Si	20	0. 07	7	実施例
32	Si	50	0. 08	8	実施例
33	Pd	1	0. 10	1 0	実施例
34	Pd	20	0. 08	8	実施例
35	Pd	50	0. 09	9	実施例
36	Pt	1	0. 10	1 2	実施例
37	Pt	2 0	0. 08	1 0	実施例
38	Pt	5 0	0. 09	1 1	実施例
39	Ru	2 0	0. 10	13	実施例
40	Rh	2 0	0. 11	15	実施例
41	Os	2 0	0. 12	16	実施例
42	Ir	2 0	0. 13	16	実施例
43	Ta/Ni	20	0.03	5	実施例
44	Si/Pd	20	0.06	6	実施例

[0021]

50 【表3】

No.	注入元素の 種類	注入元素の濃度 (原子%)	逃げ面摩耗 量 (mm)	すくい面摩耗 深さ(μm)	備考
45	TiN皮脂	奠 (未注入)	0.20	20	比較例
46	C 1	1	0. 12	1 0	実施例
47	C 1	2 0	0. 09	8	実施例
48	C 1	5 0	0. 11	9	実施例
49	F	1	0. 13	12	実施例
50	F	2 0	0. 10	10	実施例
51	F	5 0	0. 12	11	実施例
52	Br	1	0. 14	13	実施例
53	Br	2 0	0. 13	11	実施例
54	Br	5 0	0. 15	14	実施例
55	I	1	0. 13	14	実施例
56	I	2 0	0. 14	13	実施例
57	I	5 0	0. 15	14	実施例
58	At	1	0. 15	1 5	実施例
59	At	2 0	0. 15	1 6	実施例
60	At	5 0	0. 16	1 6	実施例
61	C1/F	2 0	0.08	7	実施例
62	Ta/C1	20	0.06	7	実施例

[0022]

* *【表4】

No.	注入元素の 種類	注入元素の濃度 (原子%)	逃げ面摩耗 量 (mm)	すくい面摩耗 深さ(μm)	備考
63	(A1, T	i)N皮膜(未注入)	0.15	18	比較例
64 65 66	C 1 C 1 C 1	1 2 0 5 0	0. 09 0. 06 0. 07	9 8 8	実施例 実施例 実施例
67 68 69	F F	1 2 0 5 0	0. 10 0. 09 0. 08	1 1 9 1 0	実施例 実施例 実施例
70 71 72	Br Br Br	1 2 0 5 0	0. 12 0. 10 0. 11	1 2 1 1 1 1	実施例 実施例 実施例
73 74 75	I I I	1 2 0 5 0	0. 13 0. 12 0. 12	13 11 12	実施例 実施例 実施例
76 77 78	At At At	1 2 0 5 0	0. 14 0. 13 0. 14	1 4 1 5 1 5	実施例 実施例 実施例
7 9	C 1 / F	20	0.05	7	実施例
80	Ta/C1	20	0.03	7	実施例

【0023】表 $1\sim4$ から明らかな様に、TiN皮膜や(A1, Ti)N皮膜に、<math>Ta, Ni, Si, 白金族元素, ハロゲン元素等をイオン注入することによって、従来の<math>TiN皮膜や(A1, Ti)N皮膜よりも耐摩耗性に優れていることが分かる。

【0024】実施例2

皮膜の耐酸化性を調べるため、白金からなる基材をイオ 膜を形成した白金基材に、Ta, Ni, Si ンプレーティング装置に装入して、400 ℃に予備加熱 素およびハロゲン元素等のイオン注入を行なした後、蒸発源よりTi を蒸発させると共に、N2 ガス 50 の硬質皮膜を表面に形成した白金基材を得た。

を導入して $5\times10^{-6}\sim4\times10^{-6}$ Torrの雰囲気とし、且つ基材に-70 Vの電圧を印加し、種々の膜厚の TiN皮膜を形成した。また蒸発源よりTiとA1を蒸発させると共に、 N_2 ガスを導入して $5\times10^{-6}\sim4\times10^{-6}$ Torrの条件で、基材表面に(A1, Ti)N皮膜を被覆した。TiN皮膜または(A1, Ti)N皮膜を形成した白金基材に、Ta, Ni, Si, 白金族元素およびハロゲン元素等のイオン注入を行ない、本発明の硬質皮膜を表面に形成した白金基材を得た。

【0025】得られた試料を、下記条件の酸化試験に供したところ、下表 $5\sim8$ に示す結果が得られた。但し、表 $5\sim8$ は夫々、下記のものを示したものである。

表 5:TiN皮膜(未注入材)、および<math>TiN皮膜にTa,Ni,Si,白金族元素をイオン注入したときの酸化試験結果

表 6 : (A 1, T i) N皮膜(未注入材)、および(A 1, T i) N皮膜にT a, N i, S i, 白金族元素をイオン注入したときの酸化試験結果

表7:TiN皮膜(未注入材)、およびTiN皮膜にハ 10 【表5】

ロゲン元素をイオン注入したときの酸化試験結果

*表8: (A1, Ti) N皮膜(未注入材)、および(A 1, Ti) N皮膜にハロゲン元素をイオン注入したとき の酸化試験結果

10

【0026】<酸化条件> 昇温範囲:室温~1300℃ 昇温速度:5℃/min

雰囲気 : 乾燥空気 流量 : 50cc/min

[0027]

No.	注入元素の 種類	注入元素の濃度 (原子%)	酸化開始温度 (℃)	備考
8 1	TiN皮脂	莫 (未注入)	600	比較例
8 2	Ta	1	950	実施例
8 3	Ta	2 0	1000	実施例
8 4	Ta	5 0	1000	実施例
85	Ni	1	900	実施例
86	Ni	2 0	950	実施例
87	Ni	5 0	1000	実施例
8 8	Si	1	1000	実施例
8 9	Si	20	1150	実施例
9 0	Si	50	1100	実施例
9 1	Pd	1	900	実施例
9 2	Pd	2 0	950	実施例
9 3	Pd	5 0	950	実施例
9 4	Pt	1	850	実施例
9 5	Pt	20	850	実施例
9 6	Pt	50	900	実施例
97 98 99 100	Ru Rh Os Ir	2 0 2 0 2 0 2 0 2 0	850 850 850 800	実施例 実施例 実施例 実施例
101	Ta/Ní	2 0	1050	実施例
102	Si/Pd	2 0	1200	実施例

【86】

実施例

実施例

1200

1250

123 Ta/Ni

124 Si/Pd

No.	注入元素の 種類	注入元素の濃度 (原子%)	酸化開始温度 (℃)	備考
103	(A1, T	i)N皮膜(未注入)	800	比較例
104	Ta	1	1100	実施例
105	Ta	2 0	1150	実施例
106	Ta	5 0	1150	実施例
107	Ni	1	1000	実施例
108	Ni	2 0	1100	実施例
109	Ni	5 0	1050	実施例
1 1 0	Si	1	1 1 0 0	実施例
1 1 1	Si	20	1 2 0 0	実施例
1 1 2	Si	50	1 2 0 0	実施例
113	Pd	1	950	実施例
114	Pd	2 0	1050	実施例
115	Pd	5 0	1050	実施例
1 1 6	Pt	1	950	実施例
1 1 7	Pt	2 0	1050	実施例
1 1 8	Pt	5 0	1050	実施例
1 1 9	Ru	2 0	1000	実施例
1 2 0	Rh	2 0	950	実施例
1 2 1	Os	2 0	900	実施例
1 2 2	Ir	2 0	900	実施例

[0029]

* * 【表7】

20

20

No.	注入元素の 種類	注入元素の濃度 (原子%)	酸化開始温度 (℃)	備考
125	TiNE	皮膜 (未注入)	600	比較例
126	C 1	1	900	実施例
127	C 1	20	1000	実施例
128	C 1	50	950	実施例
129	ਸ	1	900	実施例
130	ਸ	2 0	950	実施例
131	ਸ	5 0	950	実施例
132	Br	1	850	実施例
133	Br	20	900	実施例
134	Br	50	850	実施例
135	I	1	750	実施例
136	I	2 0	800	実施例
137	I	5 0	750	実施例
138	At	1	700	実施例
139	At	2 0	750	実施例
140	At	5 0	750	実施例
141	C1/F	20	1050	実施例
142	Ta/C1	2 0	1050	実施例

[0030]

【表8】

No.	注入元素の 種類	注入元素の濃度 (原子%)	酸化開始温度 (℃)	備考
143	(A1, T	i)N皮膜(未注入)	800	比較例
144	C 1	1	1 0 0 0	実施例
145	C 1	20	1 1 0 0	実施例
146	C 1	50	1 1 0 0	実施例
147	ਜ	1	950	実施例
148	ਜ	20	1000	実施例
149	ਜ	50	1000	実施例
150	Br	1	900	実施例
151	Br	20	1000	実施例
152	Br	50	950	実施例
153	I	1	900	実施例
154	I	2 0	850	実施例
155	I	5 0	850	実施例
156	At	1	800	実施例
157	At	20	850	実施例
158	At	50	850	実施例

 $\mathbf{2}$ 0

【0031】表 $5\sim8$ から明らかな様に、従来のTiN 皮膜では約600℃で、(AI, Ti) N皮膜では約800℃で酸化が始まるのに対して、Ta, Ni, Si, 白金族元素,ハロゲン元素等をイオン注入することによって酸化開始温度を高め、耐酸化性を向上させることができる。

159 C1/F

160 Ta/C1

[0032]

1150

1200

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、従来のTiN皮膜や(Ti,A1)N皮膜における耐酸化性および耐摩耗性を更に向上させた硬質皮膜が得られた。

実施例

実施例

14

フロントページの続き

(72)発明者 蔡 政憲

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 河田 和久

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

HARD COATING FILM EXCELLENT IN OXIDATION AND WEAR RESISTANCE

Publication number: JP7331410
Publication date: 1995-12-19

Inventor: SUGIZAKI YASUAKI; SATO TOSHIKI; YASUNAGA

TATSUYA; SAI MASANORI; KAWADA KAZUHISA

Applicant: KOBE STEEL LTD

Classification:

- international: B23B51/00; B23B27/14; B23P15/28; C23C14/06;

C23C14/48; B23B27/14; **B23B51/00**; **B23B27/14**; **B23P15/28**; **C23C14/06**; **C23C14/48**; B23B27/14; (IPC1-7): B23B27/14; C23C14/06; B23B51/00;

B23P15/28; C23C14/48

- European:

Application number: JP19940121493 19940602 **Priority number(s):** JP19940121493 19940602

Report a data error here

Abstract of JP7331410

PURPOSE:To form a hard coating film having further improved oxidation and wear resistances by implanting ions of an element such as Ta or Ni into the surface of a TiN coating film and forming a layer enriched with the implanted element in the surface layer part of the coating film. CONSTITUTION:Ions of one or more kinds of elements selected from among Ta, Ni, Si, elements of the group Pt and halogen elements are implanted into the surface of a TiN or (Ti, Al)N coating film formed on the surface of the substrate of a tool and a layer enriched with the implanted elements is formed in the surface layer part of the coating film. The total concn. of the implanted elements is regulated to >=1 atomic %, the enriched layer is formed within 5mum depth from the surface of the coating film and the thickness of the film is preferably regulated to 0.1-20mum. The objective hard coating film having improved oxidation and wear resistances is obtd. while making use of the superior characteristics of the original coating film.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide